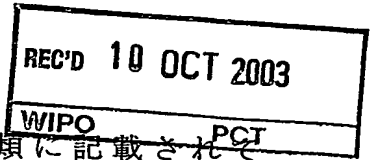


21.08.03

#2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月18日
Date of Application:

出願番号 特願2002-303843
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2002-303843]

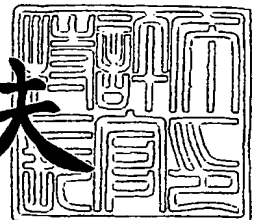
出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-4887
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 77/00
C08K 3/00
C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市向陽台 1 - 2 - 5 4

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 5 - 5 0 9

【氏名】 大野 良貴

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市柱本新町 3 0 - 9

【氏名】 宮野 淳司

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

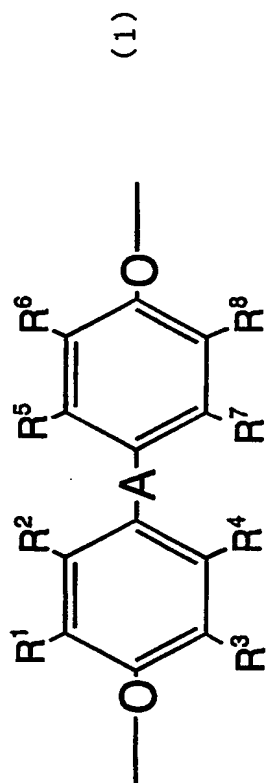
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性炭素化合物を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式（1）：

【化 1】

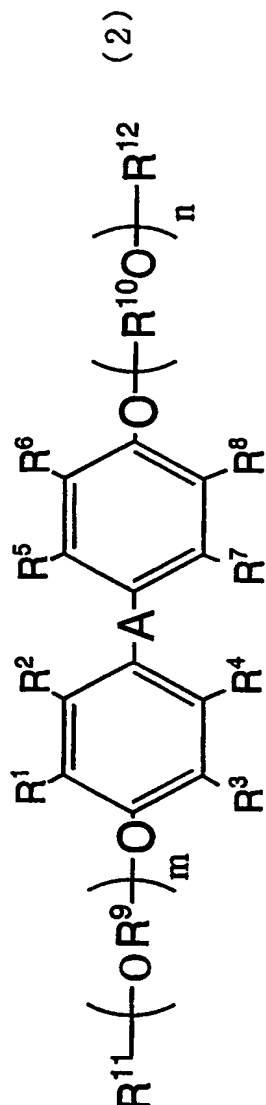


（式中、－A－は、－O－、－S－、－SO－、－SO₂－、－CO－、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、および R⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。）

で表される構造を有する事を特徴する、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリエーテル化合物が下記一般式（2）：

【化2】



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 R^9 、 R^{10} はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 m および n はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事の特徴する、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物

。

【請求項 3】 前記ポリアミド樹脂、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性炭素化合物を溶融混練することによって得られる、請求項 1 または 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】 前記導電性炭素化合物が粒状であることを特徴とする、請求項 1、2 または 3 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】 前記導電性炭素化合物がフィブリル状である事を特徴とする、請求項 1、2 または 3 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性カーボンブラックを含有するポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近の電子技術の発展に伴い、静電記録シート、電子機器ハウジング、静電コンテナ、静電フィルム、クリーンルームの床材や壁材や間仕切り材、電子機器のカバー材、IC等のマガジンの需要が増加している。それらの材料には、寸法精度や低反り性、表面性、剛性、耐熱性が要求されている。一方、ポリアミド樹脂は耐熱性、機械的特性等に優れる為、射出成形材料、シート、フィルムとして多くの工業的用途に利用されているが、通常静電気を帯び易く、そのためフィルム、シートまたは板でできた容器などは静電気の蓄積を嫌う用途にはそのままでは使用できない。そのため、合成樹脂に導電性を付与する技術が広く利用されており、一般に炭素繊維（特許文献 1 および 2 参照）やカーボンブラック（特許文献 3 および 4 参照）などが利用されている。

【0003】

しかしながら、導電性を付与するために炭素繊維を用いた材料では、炭素繊維が成形品表面に浮き易いが、それがコンテナや搬送用トレイなどに用いられると、表面に浮いた炭素繊維が IC やその他の電子部品を傷つける問題がある。また

、その他の問題としては成形時に炭素繊維が流動方向に配向して異方性が生じるが、そのために成形品が反ってしまう別の問題もある。また、カーボンブラックを使う場合は剛性や耐熱性を付与するために無機充填材を用いるが、無機充填材が表面性を損なったり、反りを生じさせたりする問題があった。

【0004】

以上、耐熱性や剛性、表面性に優れ反りが少ない導電性ポリアミド樹脂組成物を得る技術は未だ見出されていないのが現状である。

【0005】

【特許文献1】

特開平7-205310号公報

【0006】

【特許文献2】

特開平10-237316号公報

【0007】

【特許文献3】

特開平11-310701号公報

【0008】

【特許文献4】

特開平7-331029号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はこのような従来の問題を改善し、表面性に優れ、低反りであり機械物性や耐熱性が高い導電性ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、導電性炭素化合物を含有し、かつ特定のポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母を押出によってポリアミド樹脂中に均一微分散することによって、優れた特性を有する導電性ポリアミド樹脂組成物を完成させるに至った。

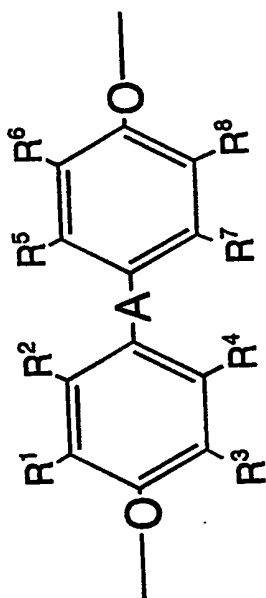
【0011】

即ち、本発明の第一は、ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性炭素化合物を含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式(1)：

【0012】

【化3】

(1)



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

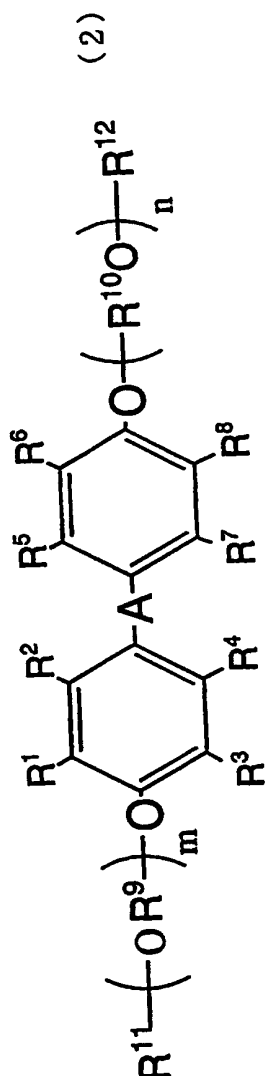
で表される構造を有する事を特徴する、ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0013】

好ましい実施態様としては、前記ポリエーテル化合物が下記一般式(2)：

【0014】

【化4】



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 R^9 、 R^{10} はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 m および n はオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事の特徴する、前記に記載のポリアミド樹脂組成物に関

する。

【0015】

より好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂および、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性炭素化合物を混練することによって得られる、前記に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0016】

より好ましい実施態様としては、前記導電性炭素化合物が粒状であることを特徴とする、前記に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0017】

より好ましい実施態様としては、前記導電性炭素化合物がフィブリル状であることを特徴とする、前記に記載のポリアミド樹脂組成物に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合（ —NHCO— ）を含み加熱溶融できる重合体である。具体例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロンTMHT）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ナイロン6T／6I）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン11T（H））およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でも特に好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロンMXD6、ナイ

ロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。芳香族ポリアミド樹脂類であってもよい。これらポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5～5.0の範囲のものが好ましく用いられる。

【0019】

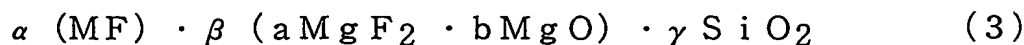
上記のポリアミド樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または相対粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0020】

前記ポリアミド樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロンMXD6が好ましく用いられる。

【0021】

本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得る事ができる。その具体的な方法は特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、約700～1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性素雲母は特にこの方法で製造されたものが好ましい。膨潤性雲母を得るには、珪フッ化物またはフッ化物を構成する金属はナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらは単独でも併用してもよい。タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性雲母の生成率が低下する。上記方法で製造された膨潤性雲母は一般式として下式(3)で表される構造を有する。



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a および b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

また本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ (Al_2O_3)

) を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

【0022】

これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物である。本発明でいう膨潤性とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が広がり、あるいは更に膨潤することにより劈開する特性である。膨潤性雲母の例としては、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約 $1000 \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

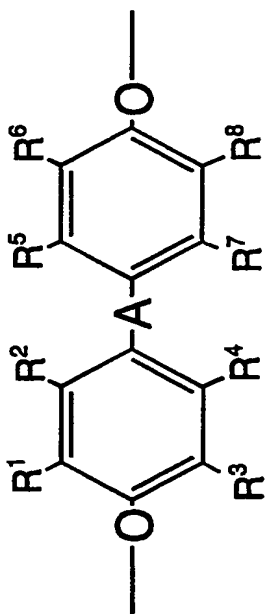
【0023】

本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および／または主鎖中に下記一般式(1)

【0024】

【化5】

(1)



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

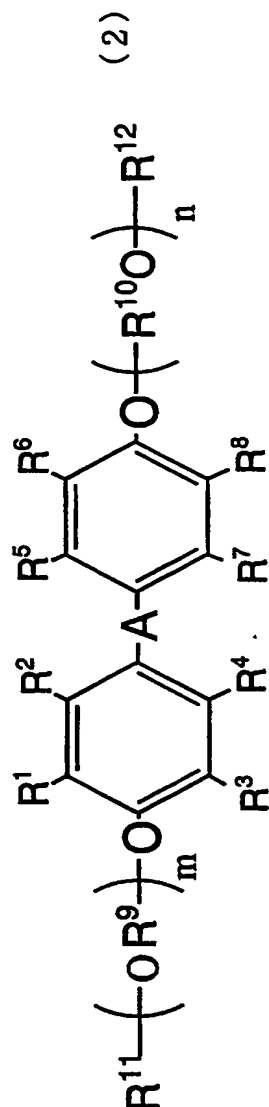
で表される構造を有するものである。

【0025】

上記ポリエーテル化合物の中では、下記一般式(2)：

【0026】

【化6】



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 R^9 、 R^{10} はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 m および n はオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有するものが熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの

点から特に好ましく用いられ得る。

【0027】

上記のポリエーテル化合物には、官能基を有していても良く、ポリアミド樹脂や膨潤性雲母に悪影響を与えない限りにおいて任意の官能基であり得る。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

【0028】

前記ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶であれば、ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではない。具体的には、例えば、室温の水100gに対する溶解度が好ましくは1g以上であり、より好ましくは2g以上であり、さらに好ましくは5g以上であり、とくに好ましくは10g以上であり、もっとも好ましくは20g以上である。

【0029】

上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0030】

前記ポリエーテル化合物の使用量は、膨潤性雲母とポリアミド樹脂との親和性、ポリアミド樹脂組成物中での膨潤性雲母の分散性が十分に高まるように調整し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を

併用し得る。従って、前記ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、前記膨潤性雲母100重量部に対する前記ポリエーテル化合物の配合量の下限値は、好ましくは1重量部であり、さらに好ましくは2重量部であり、より好ましくは5重量部である。前記ポリエーテル化合物量の下限値が1重量部未満であると前記膨潤性雲母の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。上限値は特にないが、膨潤性雲母100重量部に対してポリエーテル化合物の配合量が200重量部を超えてもまた、膨潤性雲母の微分散化効果が充分でなくなる傾向があるため、200重量部より多く使用する必要はない。

【0031】

本発明において、前記ポリエーテル化合物で前記膨潤性雲母を処理する方法は特に限定されないが、例えば、以下に示した方法で行い得る。

【0032】

まず、膨潤性雲母と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。

【0033】

膨潤性雲母と分散媒との攪拌の方法は特に限定されないが、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などが挙げられる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は、好ましくは1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、十分に混合する。

【0034】

混合の方法は、従来公知の混練機でもなし得る。混練機はバッチ式および連続式があり、バッチ式混練機は例えば、開放形のロールや密閉形のバンバリータイプ混練機が挙げられ、連続式混練機は例えば、単軸ロータ式混練機、2軸ロータ式混練機、単軸スクリー混練機、2軸スクリー混練機、多軸スクリー混練機、ニーダタイプ混練機などが挙げられる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

【0035】

膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には50重量%であり、好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%と成るように調整される。灰分率の下限値が0.5重量%未満であると機械的特性、反りの改善効果が不充分となる場合があり、上限値が50重量%を超えると成形体の表面外観などが損なわれる場合がある。

【0036】

本発明のポリアミド樹脂組成物中で分散している膨潤性雲母の構造は、使用前の膨潤性雲母が有していたような、層が多数積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性雲母はポリアミド樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の膨潤性雲母に比べて著しく増大する。このような薄板状の膨潤性雲母の分散状態は以下に述べる等価面積円直径[D]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

【0037】

まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性雲母の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリアミド樹脂組成物中に分散した膨潤性雲母のうち、等価面積円直径[D]が3000 Å以下である膨潤性雲母の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以

上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径[D]が3000Å以下である比率が20%未満であるとポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径[D]の平均値は5000Å以下であり、好ましくは4500Å以下であり、さらに好ましくは4000Å以下であり、特に好ましくは3500Å以下である。等価面積円直径[D]の平均値が5000Åより大きいとポリアミド樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が十分でなくなり、また成形品の表面外観も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

【0038】

等価面積円直径[D]の測定は、溶融混練物や射出成形品あるいは熱プレス品を顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性雲母の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0039】

本発明の平均アスペクト比は、樹脂中に分散した膨潤性雲母の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比の下限値は10であり、好ましくは20であり、更に好ましくは30である。膨潤性雲母の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、アスペクト比は300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0040】

また、[N]値を、ポリアミド樹脂組成物の面積100 μm^2 中に存在する、膨潤性雲母の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物における膨潤性雲母の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、100

0より大きくする必要はない。[N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリアミド樹脂組成物を約 $50\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が $100\ \mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除し、面積 $100\ \mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値としてもよい。従って、[N] 値はポリアミド樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0041】

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性雲母の層厚みの数平均値であると定義すれば、本発明のポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚の上限値は好ましくは $500\ \text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $450\ \text{\AA}$ 以下であり、さらに好ましくは $400\ \text{\AA}$ 以下である。平均層厚が $500\ \text{\AA}$ より大きいと、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、 $50\ \text{\AA}$ 以下にしてもそれ以上は効果が変わらないので、 $50\ \text{\AA}$ 以下にする必要は特にない。。

【0042】

また、最大層厚を、本発明のポリアミド樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性雲母の層厚みの最大値であると定義すれば、膨潤性雲母の最大層厚の上限値は、好ましくは $2000\ \text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $1800\ \text{\AA}$ 以下であり、さらに好ましくは $1500\ \text{\AA}$ 以下である。最大層厚が $2000\ \text{\AA}$ より大きいと、本発明のポリアミド樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。膨潤性雲母の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは $100\ \text{\AA}$ 以上、より好ましくは $150\ \text{\AA}$ 以上であり、更に好ましくは $200\ \text{\AA}$ 以上である。

【0043】

層厚および層長さは、本発明のポリアミド樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形

して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5~2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μ m~100 μ m厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4~10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性雲母を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0044】

本発明で用いられる導電性炭素化合物としては、炭素繊維以外であれば特に限定されず市販のものが用いられ得るが、成形品の表面性や反り変形などを点から、粒状や微細なフィブリル状が好ましくい。粒状の導電性炭素化合物としてはアセチレンブラックや各種ファーネス系の導電性カーボンブラックであり、市販の各種のものが使用できる。例えば、ケッチェンブラックインターナショナル社製の商品名ケッチェンブラックなどが挙げられる。また微細なフィブリル状の導電性炭素化合物の例としては、直径が約3.5nm~75nmの微細糸状のフィブリル状炭素化合物であり、いわゆるカーボンナノチューブと称させるものであり、市販の各種のものが使用できる。例えば、ハイピリオンカタリシスインターナショナル社製の商品名ハイピリオンなどが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリマ樹脂100重量部に対する導電性炭素化合物の添加量の下限値は0.5重量部であり、好ましくは1.0重量部であり、更に好ましくは1.5重量部である。導電性炭素化合物の添加量が下限値未満であると、導電性が十分でなくなる。また、導電性炭素化合物の添加量の上限値は12重量部であり、好ましくは11重量部であり、更に好ましくは10重量部である。導電性炭素化合物の添加量が12重量部を超えると、樹脂組成物の押出ペレット化が困難になると共に、機械的強度が低下する。

【0045】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母および導電性炭素化合物とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアミド樹脂とポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母および導電性炭素化合物は、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にしたポリアミド樹脂に膨潤性雲母および導電性炭素化合物を添加して熔融混練しても良い。

【0046】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

【0047】

また、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0048】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、及び界面活性剤のような帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

【0049】

本発明で得られるポリアミド樹脂組成物は射出成形して得られる成形品として用いられえ。該成形品は、導電性や静電防止性を有し、成形収縮の異方性が少ないので複雑な形状の成形品を射出成形しても反り変形が少ない。またポリアミド樹脂の表面性を損なわず、かつ剛性と耐熱性に優れるので、静電記録シート、電子機器ハウジング、静電コンテナ、静電フィルム、クリーンルームの床材や壁材や間仕切り材、電子機器のカバー材、IC等のマガジン、電子部品の搬送用静電防止トレイなどに好適に利用され得る。

【0050】

その他、本発明で得られるポリアミド樹脂組成物は、熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0051】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0052】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・ポリアミド樹脂A (ナイロン6) : ユニチカナイロン6 A1030BRL (ユニチカ (株) 社製)
- ・ポリアミド樹脂B (ナイロン66) : ユニチカナイロン66 A125N (ユニチカ株式会社 (株) 社製)
- ・ポリアミド樹脂C (ナイロン46) : Stanyl TS300 (DSM-JSR社製)
- ・ポリアミド樹脂D (ナイロンMXD6) : レニー6002 (旭化成 (株) 社製)

- ・膨潤性雲母 E: ソマシフ ME 100 (コープケミカル (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物 G: ビスオール 18 EN (東邦化学 (株) 社製)
- ・ポリエーテル化合物 H: ビスオール 20 PN (東邦化学 (株) 社製)
- ・導電性炭素化合物 I: ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル (株) 社製)
- ・導電性炭素化合物 J: PA 6 にフィブリル状炭素化合物が 20% 濃度で分散されたマスターバッチペレット、商品名 MB 4020-00 (ハイペリオンキャタリシスインターナショナルインク社製)
- ・導電性炭素化合物 K: PA 66 にフィブリル状炭素化合物が 20% 濃度で分散されたマスターバッチペレット、商品名 MB 4620-00 (ハイペリオンキャタリシスインターナショナルインク社製)

(分散状態の測定)

凍結切片法で得た厚み 50~100 μm の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-1200EX) を用い、加速電圧 80 kV で倍率 4 万~100 万倍で膨潤性雲母の分散状態を観察撮影した。TEM 写真において、100 個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数 ([N] 値)、等価面積円直径 [D] を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置 P I A S III を用いて処理する事により測定した。

【0053】

等価面積円直径 [D] はインタークエスト社の画像解析装置 P I A S III を用いて処理する事により測定した。

【0054】

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM 像上で、選択した領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性雲母に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 100 μm^2 に換算した値を [N] 値とした。平均層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEM での観察が不適当である場合は、光学顕微鏡 (オリンパス光学 (株) 製光学顕微鏡 BH-2) を用いて上記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし

、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で熔融させ、熔融状態のまま分散粒子の状態を測定した。平均アスペクト比は個々の膨潤性雲母の層長と層厚の比の数平均値とした。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

(曲げ特性)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した。型締圧75tの射出成形機を用い、樹脂温度240～300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、ナイロンMXD6:280℃、ナイロン46:300℃)で、寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

(荷重たわみ温度)

曲げ特性で用いた試験片と同じ試験片を用いた。ASTM D-648に従い、得られた試験片の1.86MPaでの荷重たわみ温度を測定した。

(反り)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した後、樹脂温度240～300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、ナイロンMXD6:280℃、ナイロン46:300℃)の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等で測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

(成形収縮率)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した後、樹脂温度240～300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、ナイロンMXD6:280℃、ナイロン46:300℃)の条件で、寸法約120×120×2mmの平板状試験片を射出成形し、次式により成形収縮率を測定した。な

お、MDは樹脂の流れ方向を、TDは樹脂の流れと直角方向を示す。

収縮率 (%) = (金型寸法 - 成形品実寸法) ÷ (金型寸法) × 100

(中心線平均粗さ)

上記の試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

(体積固有抵抗値)

アドバンテスト社製の抵抗値測定器R8340Aを用いた。試験片は、成形収縮率で用いたものと同じものを25℃、50%RHで24時間経ってから測定した。

(灰分率)

JIS K 7052に準じ、膨潤性雲母に由来するポリアミド樹脂組成物の灰分率を測定した。

【0055】

(製造例1)

表1に示した重量比でイオン交換水、ポリエーテル化合物G、ポリエーテル化合物H、膨潤性雲母Eを15～30分間混合した。その後、乾燥・粉体化してポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母(L-1およびL-2)を得た。

【0056】

【表 1】

	粘土 L-1	粘土 L-2
水	100	
膨潤性雲母 E	8	8
ポリエーテル化合物 G	1.6	
ポリエーテル化合物 H		4

数字の単位は重量部

(実施例 1～6)

表 2 に示す重量比のポリアミド A、製造例 1 で得た膨潤性雲母 (L-1 および L-2)、導電性炭素化合物 I あるいは導電性炭素化合物 J を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TEX 44) を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 220℃～250℃に設定し、熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表 2 に示す。

【0057】

【表2】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポリアミドA	重量部	100	100	100	100	91	91
粘土L-1		6.6	6.6	13.6		6.6	13.6
粘土L-2					18		
導電性炭素化合物 I		3.5	4.5	4.5	4.5		
導電性炭素化合物 J						9	9
灰分率	wt%	5.0	5.0	9.9	10.2	5.0	10.1
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	93	92	90	81	93	89
[D] の平均値	A	980	990	1040	1170	990	1060
分散粒子数[N]	個 / wt% · 100 μ ²	146	144	135	113	145	130
平均アスペクト比	—	125	125	140	108	122	135
平均層厚	A	80	80	85	95	75	85
最大層厚	A	300	310	330	390	315	330
曲げ弾性率	MPa	4200	4150	5450	5100	4060	5400
曲げ強度	MPa	105	104	130	130	104	128
荷重たわみ温度	°C	130	131	145	139	129	143
体積固有抵抗値	Ω · cm	1.9 × 10 ¹¹	3.2 × 10 ⁵	9.4 × 10 ⁴	7.5 × 10 ⁵	4.2 × 10 ⁸	2.1 × 10 ⁸
反り	mm	1.6	1.5	1.3	1.6	1.6	1.3
成形収縮率 MD	%	0.67	0.65	0.44	0.47	0.66	0.45
TD		0.69	0.68	0.49	0.53	0.69	0.49
中心線平均粗さ	nm	2.5	2.6	4.0	4.0	2.0	3.4

(*)1: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の長径／短径比とした。

(*)2: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*)3: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の最大値とした。

(比較例 1 ～ 5)

表3に示す重量比のポリアミドA、タルク、マイカ、ガラス繊維あるいは導電性炭素化合物Iを実施例1と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成

物を得、評価した。結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

		比較例				
		1	2	3	4	5
重量部		100	100	100	100	100
ポリアミドA						
タルク						
マイカ				11	11	11
ガラス繊維						
導電性炭素化合物 I			4.5	4.5	4.5	4.5
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	9.9	9.9
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず
[D] の平均値	A	↑	↑	24200	25800	↑
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ ²	↑	↑	5	2	↑
平均アスペクト比	—	↑	↑	1.5(*1)	1.5(*1)	↑
平均層厚	A	↑	↑	約3万(*2)	約3万(*2)	↑
最大層厚	A	↑	↑	約90万(*3)	約90万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	2700	2730	3010	4250	5400
曲げ強度	MPa	96	96	95	120	130
荷重たわみ温度	°C	69	70	72	90	148
体積固有抵抗値	Ω · cm	7.0 × 10 ¹⁴	9.5 × 10 ⁵	7.1 × 10 ⁵	4.4 × 10 ⁶	2.1 × 10 ⁵
反り	mm	8.1	8.0	7.8	7.1	16.2
成形収縮率 MD	%	1.59	1.60	1.43	1.01	0.56
TD		1.70	1.72	1.59	1.21	1.78
中心線平均粗さ	nm	1.9	2.2	210	430	890

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径／短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例 7 ～ 9)

表4に示す重量比のポリアミドB、製造例1で得た膨潤性雲母(L-1およびL-2)、導電性炭素化合物Iあるいは導電性炭素化合物Kを二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、混練初期からダイスまでの温度を230

℃～260℃に設定し、溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表4に示す。

【0059】

【表4】

		実施例		
		7	8	9
重量部				
ポリアミドB		100	100	91
粘土L-1		13.6		13.6
粘土L-2			18	
導電性炭素化合物 I		4.5	4.5	9
導電性炭素化合物 K				
灰分率	wt%	9.9	9.8	10.1
[D] ≤ 3000Å の比率	%	81	36	80
[D] の平均値	Å	1420	2830	1410
分散粒子数[N]	個/wt%・100μ ²	99	45	103
平均アスペクト比	—	106	50	106
平均層厚	Å	105	360	105
最大層厚	Å	510	1650	500
曲げ弾性率	MPa	5580	4950	5410
曲げ強度	MPa	116	96	119
荷重たわみ温度	℃	141	131	143
体積固有抵抗値	Ω・cm	3.7 × 10 ⁵	5.9 × 10 ⁵	1.7 × 10 ⁸
反り	mm	1.0	3.6	1.4
成形収縮率 MD	%	0.30	0.68	0.44
TD		0.32	0.72	0.50
中心線平均粗さ	nm	4.5	7.3	3.5

(比較例 6～10)

表5に示す重量比のポリアミドB、タルク、マイカ、ガラス繊維あるいは導電性炭素化合物Iを実施例7と同様に溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

		比較例					
		6	7	8	9	10	
ポリアミドB	重量部	100	100	100	100	100	
タルク							
マイカ					11	11	
ガラス繊維							
導電性炭素化合物 I			4.5	4.5	4.5	4.5	
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0	
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず	
[D] の平均値	Å	↑	↑	24200	25800	↑	
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	↑	↑	5	2	↑	
平均アスペクト比	—	↑	↑	1.5(*1)	1.5(*1)	↑	
平均層厚	Å	↑	↑	約3万(*2)	約3万(*2)	↑	
最大層厚	Å	↑	↑	約90万(*3)	約90万(*3)	↑	
曲げ弾性率	MPa	2900	2910	3200	4500	5500	
曲げ強度	MPa	113	112	108	123	135	
荷重たわみ温度	°C	80	81	86	97	148	
体積固有抵抗値	Ω・cm	6.4 × 10 ¹⁴	8.9 × 10 ⁵	7.4 × 10 ⁵	3.9 × 10 ⁵	2.2 × 10 ⁵	
反り	mm	8.3	7.9	7.2	6.5	13.5	
成形収縮率	%	1.47	1.46	1.38	1.30	0.44	
MD		1.56	1.54	1.49	1.41	1.56	
TD							
中心線平均粗さ	nm	2.0	2.2	200	430	700	

(*1): 板状に分散しなかったで、分散粒子の長径/短径比とした。
 (*2): 板状に分散しなかったで、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (*3): 板状に分散しなかったで、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例10～12)

表6に示す重量比のポリアミドC、製造例1で得た膨潤性雲母(L-1およびL-2)、導電性炭素化合物Iあるいは導電性炭素化合物Kを二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、混練初期からダイスまでの温度を280℃～300℃に設定し、溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表6に示す。

【0061】

【表6】

		実施例		
		10	11	12
重量部		100	100	91
ポリアミドC		13.6	18	13.6
粘土L-1				
粘土L-2				
導電性炭素化合物 I				
導電性炭素化合物 K				
灰分率	wt%	9.8	9.8	10.1
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	88	37	89
[D] の平均値	A	1030	2800	990
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	130	50	136
平均アスペクト比	—	142	52	145
平均層厚	A	90	350	95
最大層厚	A	350	1650	360
曲げ弾性率	MPa	5090	4850	5180
曲げ強度	MPa	148	96	150
荷重たわみ温度	°C	188	123	190
体積固有抵抗値	Ω・cm	2.9 × 10 ⁵	6.1 × 10 ⁵	1.8 × 10 ⁸
反り	mm	0.8	3.8	1.3
成形収縮率 MD	%	0.35	0.68	0.34
TD		0.45	0.72	0.48
中心線平均粗さ	nm	4.0	7.3	3.5

(比較例 11 ~ 15)

表7に示す重量比のポリアミドC、タルク、マイカ、ガラス繊維あるいは導電性炭素化合物Iを実施例10と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表7に示す。

【0062】

【表7】

		比較例				
		11	12	13	14	15
ポリアミドC	重量部	100	100	100	100	100
タルク						
マイカ				11	11	11
ガラス繊維						
導電性炭素化合物 I			4.5	4.5	4.5	4.5
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず
[D] の平均値	A	↑	↑	24200	25800	↑
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ ²	↑	↑	5	2	↑
平均アスペクト比	—	↑	↑	1.5(*1)	1.5(*1)	↑
平均層厚	A	↑	↑	約3万(*2)	約3万(*2)	↑
最大層厚	A	↑	↑	約90万(*3)	約90万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	3200	3200	5150	5400	5810
曲げ強度	MPa	150	150	135	137	140
荷重たわみ温度	°C	130	130	135	139	148
体積固有抵抗値	Ω · cm	3.3 × 10 ¹⁴	9.8 × 10 ⁵	8.3 × 10 ⁵	3.9 × 10 ⁶	2.4 × 10 ⁵
反り	mm	4.5	4.5	1.9	2.5	14.7
成形収縮率 MD	%	1.01	1.01	0.54	0.45	0.32
TD		1.11	1.11	0.59	0.49	1.43
中心線平均粗さ	nm	1.9	1.9	210	430	790

(*)1: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の長径／短径比とした。
 (*)2: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (*)3: 板状に分散しなかったもので、分散粒子の短径の最大値とした。

(実施例13～15)

表8に示す重量比のポリアミドD、製造例1で得た膨潤性雲母（L-1およびL-2）、導電性炭素化合物Iあるいは導電性炭素化合物Kを二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を280℃～300℃に設定し、溶融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表8に示す。

【0063】

【表 8】

		実施例			
		13	14	15	
重量部		100	100	91	
ポリアミドD		13.6	18	13.6	
粘土L-1					
粘土L-2					
導電性炭素化合物 I		4.5	4.5	9	
導電性炭素化合物 K					
灰分率		wt%			
[D] ≤ 3000 Å の比率		9.5	9.6	10.1	
[D] の平均値		103	45	97	
分散粒子数 [N]		1330	2260	1290	
平均アスペクト比		個 / wt% · 100 μ ²	58	130	
平均層厚		—	59	133	
最大層厚		Å	330	95	
曲げ弾性率		MPa	1380	355	
曲げ強度		MPa	7200	5010	7290
荷重たわみ温度		°C	168	113	170
体積固有抵抗値		Ω · cm	118	109	123
反り		mm	4.8 × 10 ⁵	6.1 × 10 ⁵	2.8 × 10 ⁸
成形収縮率 MD		mm	1.0	3.9	1.2
TD		%	0.45	0.68	0.34
中心線平均粗さ		nm	0.54	0.73	0.45
			4.2	6.4	3.0

(比較例 16 ~ 20)

表 9 に示す重量比のポリアミド D、タルク、マイカ、ガラス繊維あるいは導電性炭素化合物 K を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて、導電性炭素化合物 I を実施例 13 と同様に熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表 9 に示す。

【0064】

【表9】

		比較例				
		16	17	18	19	20
重量部		100	100	100	100	100
ポリアミドD						
タルク				11		
マイカ					11	11
ガラス繊維						
導電性炭素化合物 I			4.5	4.5	4.5	4.5
灰分率	wt%	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	測定せず	測定せず	0	0	測定せず
[D] の平均値	Å	↑	↑	24500	25000	↑
分散粒子数[N]	個/wt%・100μ ²	↑	↑	5	2	↑
平均アスペクト比	—	↑	↑	1.5(*1)	1.5(*1)	↑
平均層厚	Å	↑	↑	約3万(*2)	約3万(*2)	↑
最大層厚	Å	↑	↑	約90万(*3)	約90万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	4500	4600	4910	5500	5900
曲げ強度	MPa	159	161	135	140	149
荷重たわみ温度	°C	84	85	88	100	121
体積固有抵抗値	Ω・cm	9.4 × 10 ¹⁴	1.0 × 10 ⁶	7.4 × 10 ⁵	4.9 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵
反り	mm	6.9	6.7	3.0	3.6	16.2
成形収縮率 MD	%	1.45	1.43	1.48	1.00	0.29
TD	%	1.53	1.54	1.55	1.09	1.45
中心線平均粗さ	nm	1.9	2.0	240	440	890

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

実施例および比較例から、ポリアミド樹脂に導電性炭素化合物を配合すれば抵抗値は下がるが、耐熱性や寸法安定性のバランスは良くない。また、耐熱性を付与するためにガラス繊維を配合すると、収縮の異方性が生じるために反りが起こり寸法安定性や表面性を損なう。導電性と寸法安定性を付与するために導電性炭素化合物とタルクやマイカを組み合わせると、表面性が損なわれる。したがって、従来技術では導電性と機械強度、耐熱性、成形品の表面性、成形収縮に異方性

や反りなどの寸法安定性がバランスされた導電性材料は得られないことが判る。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、帯電防止性があり、表面外観良好で、かつ収縮に異方性が少ないためにそりが少なく、また、機械的特性や耐熱性も保持している、物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電防止性があり、表面外観良好で、かつ収縮に異方性が少ないためにそりが少なく、また、機械的特性や耐熱性も保持している、物性のバランスに優れるポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母および導電性炭素化合物を含有するポリアミド樹脂組成物とすることで、帯電防止性があり、表面外観良好で、かつ収縮に異方性が少ないためにそりが少なく、また、機械的特性や耐熱性も保持し、物性のバランスに優れる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-303843
受付番号	50201568928
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年10月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月18日

次頁無

特願 2002-303843

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月27日

新規登録

住 所
氏 名

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.